Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaf...

-70

Ankündigung.

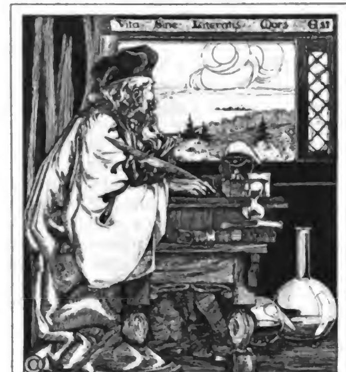
Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Maasse durch die Ausbildung und Verbreitung der Unterrichtsmittel, der Experimentalvorlesungen, Laboratorien u. s. w., bedingt. Während aber durch die vorhandenen Einrichtungen zwar die Kenntniss des gegenwärtigen Inhaltes der Wissenschaft auf das erfolgreichste vermittelt wird, haben hochstehende und weitblickende Männer wiederholt auf einen Mangel hinweisen müssen, welcher der gegenwärtigen wissenschaftlichen Ausbildung jüngerer Kräfte nur zu oft anhaftet. Es ist dies das

Fehlen d ... Mangel an
Kenntniss ... lchen das
Gebäude d ...

Diesem ... Klassiker
der exakte ... In handlicher
Form und zu ... Abhandlun-
gen der gese ... der Lehren-
den und Le ... soll dadurch
ein Unterr ... s Eindringen
in die Wiss ... Dasselbe ist
aber auch ei ... itung. Denn
in jenen gru ... eime, welche
inzwischen ... en, sondern
es ruhen in ... ch der Ent-
wicklung he ... eitenden und
Forschenden ... e Fundgrube
von Anregu ...

Die F ... ften sollen
ihrem Name ... ten, von der
Mathematik ... bhandlungen
aus den Gebi ... ik, Chemie
(einschliessli ... nthalten.

Die a ... b Professor
Dr. Arthu ... en Ausgaben
werden dur ... den Wissen-



Ueber den

NATÜRLICHEN ZUSAMMENHANG

der

organischen mit den unorganischen Verbindungen,

die wissenschaftliche Grundlage

zu einer

naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper

von

H. KOLBE.

(1859.)

Herausgegeben

von

Ernst von Meyer.



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1897.

[293] Ueber den

natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen

von

H. Kolbe[1]).

Die organischen Verbindungen sind schon mehrfach mit den unorganischen verglichen worden. Man hat seiner Zeit das Aethylen dem Ammoniak an die Seite gestellt, die Zusammensetzung der Essigsäure mit der der Schwefelsäure verglichen und den Alkohol den unorganischen Oxydhydraten angereiht. In neuerer Zeit hat *Gerhardt* versucht, sogar alle Kohlenstoffverbindungen auf die Zusammensetzung von vier Typen »Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak« zurückzuführen.

Ueber diesen letzten Versuch einer allgemeinen Classification der organischen Verbindungen habe ich mich schon damals, als *Gerhardt* zuerst damit hervortrat, ausgesprochen*). Ich unterlasse es hier, zu wiederholen, was ich a. a. O. darüber geäussert, und bemerke nur, dass ich mein Urtheil über jene Behandlungsweise der Chemie in keinem Punkte geändert habe. Wie wahr es ist, was ich früher bemerkt, dass die Natur sich nicht darauf beschränke, nur Variationen auf vier Thema (jene Typen) zu machen, geht zur Genüge schon aus den unnatürlichen Anstrengungen hervor, zu denen die Nachahmer *Gerhardt*'s sich gedrängt sehen, um das System aufrecht zu erhalten. Man hat erkannt, dass jene vier Typen

*) Mein Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, 50 ff.

nicht ausreichen, um die grosse [294] Anzahl organischer Verbindungen von den heterogensten Eigenschaften und der verschiedenartigsten Zusammensetzung von ihnen allein zu deriviren, und hat deshalb abgeleitete und sogar gemischte Typen*) erfunden, durch deren Handhabung die Chemie bei Einzelnen zu einem leeren Formelspiel geworden ist[2]).

Die organischen Verbindungen sind durch jene Ableitung von vier Typen zu den unorganischen Verbindungen *künstlich* in bloss *äusserliche* Beziehungen gebracht. Es besteht aber zwischen beiden ein viel näherer *natürlicher Zusammenhang*, den man, wie mir scheint, bislang nicht gehörig beachtet hat. Dieser Zusammenhang liegt nicht etwa bloss darin, dass die organischen Stoffe aus den nämlichen Elementen zusammengesetzt sind, wie die unorganischen, noch auch darin, dass beide denselben chemischen Verbindungsgesetzen folgen, sondern er beruht auf verwandtschaftlichen Verhältnissen. *Die chemischen organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge unorganischer Verbindungen und aus* [295] *diesen, zum Theil direct, durch wunderbar einfache Substitutionsprocesse entstanden.*

Ueber die chemischen Vorgänge in den Pflanzen hat die Pflanzenphysiologie fast noch gar keine Aufschlüsse geliefert. Wir wissen zwar, dass diese mikrochemischen Laboratorien zur Hervorbringung der so zahlreichen und mannigfaltigen

---

*) Hier ein paar Beispiele davon. Es gehören, wie in diesen Annalen CIV, 137, 139 u. 141 zu lesen ist, an:

die Oxaminsäure dem gemischten Typus:	die Methylschwefelsäure dem Typus:	die Sulfobenzoësäure dem Typus:
H } N	H	H
H } N	} H	} H
} H } N	} H } Θ	} H Θ
} H } Θ	H } Θ	} H Θ
H } Θ		} H Θ
		H Θ

Das Unglaublichste ist Bd. C, S. 226 u. 228 geleistet, wo für die Zusammensetzung der Bernsteinsäure und für das Radical der Phtalsäure folgende Formeln gegeben worden:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ \hline Є\left\{\begin{array}{l}Θ\\Θ\end{array}\right. \end{array}\right\}Θ \quad Є\left\{\begin{array}{l}H\\ ЄH_3\end{array}\right. \quad \left.\begin{array}{l} \hline H\end{array}\right\}Θ$$

und

$$Є\}\;Є\left\{\begin{array}{l} Є\left\{\begin{array}{l}Є\}H\\Є\}H\end{array}\right. \\ Є\left\{\begin{array}{l}Є\\Є\end{array}\right. \end{array}\right. \quad \begin{array}{l}\{H\\\{Θ\\\{H\\\{Θ\end{array}$$

organischen Verbindungen nur wenige und sehr einfache Materialien benutzen, und wenn wir von den Metalloxyden absehen, nur Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure verwenden; wir wissen ferner, dass die Kohlensäure von den grünen Blättern im Sonnenlichte unter Ausgabe von Sauerstoff zersetzt und dass dabei ihr Kohlenstoff von der Pflanze assimilirt wird, aber wir befinden uns in völliger Unkenntniss darüber, welche Verbindungen hierbei unmittelbar aus der Kohlensäure hervorgehen. Immerhin dürfen wir indessen als gewiss annehmen, dass die allgemeinen chemischen Pflanzenstoffe: Stärke, Zucker, Gummi, die Pflanzensäuren u. s. w., welche eben in den Pflanzentheilen angetroffen werden, wo die Zerlegung der Kohlensäure geschieht, von dieser Kohlensäure wenigstens indirect abstammen. Hierfür spricht auch chemischer Seits die Wahrnehmung, dass die Zusammensetzung der genannten Stoffe zu der der Kohlensäure in einfacher Relation steht, so dass man sich dieselben geradezu durch Eintritt von Wasserstoff an die Stelle eben so vieler aus einem Complex von mehreren Kohlensäureatomen eliminirter Sauerstoffatome entstanden denken kann.

Diese höchst interessanten Beziehungen hat zuerst (vor 13 Jahren) *Liebig* in seiner berühmten Abhandlung*) über den chemischen Process der Respiration dargelegt. Ich führe daraus einige Stellen an, um ins Gedächtniss zurückzurufen, [296] wie richtig *Liebig* schon damals die Beziehungen des Zuckers, des Alkohols, der Ameisensäure u. s. w. zur Kohlensäure beurtheilte.

»Denken wir uns«, sagt *Liebig* S. 337, »dass aller Sauerstoff inner- und ausserhalb des Radicals der Kohlensäure ersetzt sei durch Wasserstoff, so haben wir eine der Kohlensäure analoge Kohlenwasserstoffverbindung, so wie sie wirklich in dem Sumpfgase existirt«. — Und weiter unten: »in dieser Weise kann z. B. die Ameisensäure .... betrachtet werden als Kohlensäure, in deren Radical die Hälfte Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden ist. Nicht minder einfach stellt sich unter diesem Gesichtspunkte die Zusammensetzung der am häufigsten vorkommenden organischen Säuren, der Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure und Essigsäure dar«. — »Unter

*) Annalen der Chemie und Pharmacie LVIII, 335 ff.

den neutralen Stoffen des Pflanzenreichs steht der trockene Traubenzucker in seiner Zusammensetzung der Kohlensäure am nächsten, wiewohl die Art und Weise der Anordnung seiner Elemente nach seinem chemischen Verhalten verschieden sein muss.«

»In dem eigenthümlichen Process, den man mit Gährung bezeichnet, trennt sich von den Elementen des Traubenzuckers eine gewisse Menge Kohlensäure; es ist klar, dass das andere Product der Gährung, der Alkohol, wieder einen Repräsentanten der Kohlensäure darstellen muss. In der That enthält der Alkohol die nämliche Anzahl von Elementen, wie die Kohlensäure«.

Kohlensäure	Alkohol
$C_8\begin{cases}O_8\\O_8\end{cases}$	$C_8\begin{cases}H_{12}\\O_4\end{cases}$

»Der Zucker ist in der Pflanze entstanden aus Kohlensäure, durch Austreten von Sauerstoff und durch Eintreten von Wasserstoff an die Stelle dieses Sauerstoffs«.

Keiner der obigen Thesen hat sich bis jetzt die chemische Pflanzenphysiologie bemächtigt, hauptsächlich wohl deshalb [297] nicht, weil ihr von der Chemie noch nicht gehörig vorgearbeitet war. Denn um zu verstehen, wie die Kohlensäure allmählich zu Zucker oder Stärke wird, muss man nothwendig erst wissen, welche die näheren Bestandtheile dieser Stoffe sind und welche Functionen dieselben haben. Diese Kenntniss ist uns noch nicht erschlossen, allein die Entdeckungen der letzten Jahre haben uns dem Ziele um ein Beträchtliches näher gebracht, dadurch besonders, dass es gelungen ist, Sauerstoff in der Kohlensäure durch Wasserstoff oder dem Wasserstoff ähnliche organische Radicale direct zu ersetzen und so aus der Kohlensäure zwar nicht gleich Zucker, aber doch solche organische Verbindungen darzustellen, welche einfache Derivate des Zuckers sind. Es ist besonders *Wanklyn*'s Entdeckung der Umwandlung der Kohlensäure*) in Propionsäure und Essigsäure, wodurch die Ansicht, dass die fetten und verwandten Säuren, die Aldehyde, Acetone, Alkohole u. s. w. Derivate der Kohlensäure sind, eine Hauptstütze gewinnt.

Im Anschluss an jene *Liebig*'schen Ideen habe ich im

* Annalen der Chemie und Pharmacie CVII, 125 ff.

Jahre 1855 auf Grund theoretischer Untersuchungen zuerst*) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Essigsäure Methylkohlensäure, d. i. Kohlensäure sei, welche für ein Atom Sauerstoff ein Atom Methyl enthalte, und dass in ähnlicher Weise auch die Acetone von der Kohlensäure abzuleiten seien. Fast gleichzeitig hat *Piria***) ähnliche Ideen über die Constitution der Benzoësäure, des Benzoësäure-Acetons und Aldehyds veröffentlicht. In einer späteren Abhandlung***) habe ich jene Ansichten über die rationelle Zusammensetzung [298] der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w. und ihre Beziehungen zur Kohlensäure weiter ausgeführt. Von der festen Ueberzeugung durchdrungen, dass jene Verbindungen zu der Kohlensäure in den nämlichen Beziehungen stehen, wie die Kakodylsäure zur Arsensäure und das Aethylzinnoxyd zum Zinnoxyd, zweifelte ich schon damals nicht, dass es gelingen müsse, die Kohlensäure unter günstigen Verhältnissen durch Substitution direct in die fetten Säuren umzuwandeln, und war bereits seit längerer Zeit, wie ich auch in jener Abhandlung bemerkte, in Gemeinschaft mit *Frankland* mit Versuchen beschäftigt, diese Umwandlung zu effectuiren. Wir benutzten dazu das Zinkäthyl, von dem wir am ehesten erwarten zu dürfen glaubten, dass es durch Austausch seines Aethyls gegen ein Atom Sauerstoff der Kohlensäure mit dieser propionsaures Zink, oder dass es mit Chlorkohlenoxyd Aceton erzeugen würde. Noch ehe wir indess jene Versuchsreihe†) beendet

*) Handwörterbuch der Chemie von *Liebig*, *Poggendorff* und *Wöhler*, Art. Radicale, Bd. VI, S. 807.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie C, 104.

***) Daselbst CI, 257.

†) Erhitzt man in einem *Frankland*'schen Digestor ein Gemenge von fein granulirtem Zink und trockenem pulverigem kohlensaurem Kali mit einer Mischung von Jodäthyl und Aether 18 Stunden lang auf 140 bis 170° C., so bildet sich, wie gewöhnlich, eine reichliche Menge Aethylzink. Der nach dem Abdestilliren desselben bleibende Rückstand, mit Wasser übergossen (welches daraus eine reichliche Menge Aethylwasserstoff entbindet) und dann mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt, liefert bei nachheriger Destillation ein saures Destillat, welches neben Jodwasserstoff Propionsäure enthält. Eine kleine Menge davon, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, gab beim Erhitzen des zur Trockne gebrachten und mit etwas arseniger Säure gemengten Salzes einen intensiven Knoblauchgeruch. — Der grösste Theil des sauren Destillats wurde mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt und darauf das abfiltrirte lösliche Silbersalz im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Von diesem trockenen Salz hinterliessen 0,307 g nach

hatten, veröffentlichte [299] *Wanklyn* seine bei Gelegenheit der Entdeckung des Aethylnatriums gemachte Beobachtung über die künstliche Verwandlung der Kohlensäure in Propionsäure.

Diese Thatsache liefert den Fundamentalbeweis für die Richtigkeit meiner jetzigen Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, Propionsäure und der verwandten Säuren, und verleiht, wie mir scheint, auch den Vorstellungen über die Constitution der Aldehyde, Acetone, Alkohole und verwandter Verbindungen eine feste Stütze, welche ich im Bewusstsein ihrer Richtigkeit in meinem Lehrbuch der organischen Chemie anticipirte, ehe noch jener Beweis beigebracht war. — Ich will dieselben hier ausführlicher darlegen.

Von der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd derivirende organische Verbindungen.

Wenn in der Kohlensäure eines der vier Sauerstoffatome gegen ein Atom Wasserstoff ausgetauscht wird, so resultirt die Ameisensäure, und wenn in analoger Weise noch zwei andere Sauerstoffatome durch Wasserstoff ersetzt werden, so entsteht Methyloxydhydrat:

$$C_2O_4 \qquad HO.C_2\begin{cases}H\\O_3\end{cases} \qquad HO.C_2\begin{cases}H_3\\O.\end{cases} \quad ^{3)}$$

[300] Wie schon Bd. CI, S. 263 bemerkt, ziehe ich es der besseren Uebersichtlichkeit wegen vor, die Symbole der den Sauerstoff und überhaupt die negativen Glieder einer unorganischen Verbindung substituirenden positiven Elemente, wie Wasserstoff, Methyl u. s. w. zur Linken des Zeichens für das

dem Glühen in einem Porcellantiegel 0,183 g metallisches Silber, einem Gehalt an 59,6 Proc. Silber entsprechend. Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,7 Proc. Silber.

Beim Erhitzen oder beim Uebergiessen mit starker Säure verbreitet das Salz einen starken Geruch nach Propionsäure. Auch krystallisirt dasselbe beim Verdunsten eines Tropfens der gesättigten wässerigen Lösung unter dem Mikroskop ganz in der Form des propionsauren Silberoxyds.

Feste, mit kohlensaurem Kali gemengte Kohlensäure wird durch Zinkäthyl nicht verändert. — Auch erhält man durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniumoxyd mit Aethylzink keine Spur von Propionsäure oder Propionamid.

Radical der primären Verbindung zu setzen, wodurch jene Formeln nachstehende Form annehmen:

$\underbrace{2HO.C_2O_4}$	$\underbrace{HO.HC_2O_3}$	$\underbrace{HO.H_3C_2O}$
Kohlensäure	Ameisensäure	Methyloxydhydrat.

Hierbei verdient zunächst der Umstand Beachtung, dass die zweibasische Kohlensäure nach Austausch des einen Sauerstoffatoms gegen Wasserstoff zu einer einbasischen Säure wird, und dass wiederum auch das Methyloxyd dieselbe Sättigungscapacität besitzt, wie die Ameisensäure. Die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung hängt aufs Genaueste zusammen mit der Frage, warum überhaupt die Kohlensäure eine zweibasische Säure ist.

Es ist evident, dass die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren abhängig ist von der Anzahl der Sauerstoffatome, welche ausserhalb der betreffenden Radicale stehen, dass demnach die Sauerstoffsäuren von den einsäurigen Basen stets eben so viele Atome zur Neutralisation in Anspruch nehmen, als sie selbst Sauerstoffatome ausserhalb des Radicals enthalten. Ein Gleiches gilt von den Basen, und es sind daher diejenigen Sauerstoffsalze neutrale Verbindungen, deren Basis und Säure ausserhalb ihrer Radicale gleich viele Sauerstoffatome haben.

Die Salpetersäure ist einbasisch, weil sie das Monooxyd des sauerstoffhaltigen Radicals: NO_4 ist, die Schwefelsäure zweibasisch, weil sie zwei Atome Sauerstoff mit dem Radical: S_2O_4 verbunden enthält, und die Phosphorsäure dreibasisch, weil von den fünf Sauerstoffatomen bloss zwei dem Radical angehören.

[**301**] Die dreibasische Phosphorsäure wird zur zwei- und einbasischen dadurch, dass von den drei gleichwerthigen Sauerstoffatomen, die bei jener ausser dem Radical: PO_2 stehen, eins resp. zwei in das Radical eintreten, damit neue sauerstoffreichere Radicale bildend:

$3HO.[PO_2], O_3$	dreibasische Phosphorsäure
$2HO.[PO_3], O_2$	zweibasische Phosphorsäure
$HO.[PO_4], O$	einbasische Phosphorsäure.

So enthält auch die Kohlensäure, die eben darum zweibasisch ist, zwei gleichwerthige Sauerstoffatome mit dem sauerstoffhaltigen Radical: C_2O_2, dem Carbonyl, verbunden. Es ist denkbar und ich halte es sogar für wahrscheinlich,

dass, gerade wie bei den Phosphorsäuren, neben der zweibasischen Kohlensäure noch eine andere isomere, aber einbasische Säure existirt von der Zusammensetzung: $HO.[C_2O_3], O$, vielleicht auch eine dreibasische Kohlensäure: $3HO.[C_2O], O_3$, von welcher letzteren wir in dem Lipyloxydhydrat und mehreren anderen Verbindungen Derivate kennen.

Die Umwandlung einer mehrbasischen Säure in eine von geringerer Sättigungscapacität kann noch auf andere Weise geschehen. Wir sehen eine Verminderung der Sättigungscapacität stets dann erfolgen, wenn ein oder mehrere von den ausser dem Radical befindlichen Sauerstoffatomen durch heterogene Elemente ersetzt werden. Das beste Beispiel liefert hierzu wiederum die Phosphorsäure. Durch Austausch eines oder zweier Sauerstoffatome gegen eben so viele Atome Wasserstoff wird die dreibasische Phosphorsäure zur zweibasischen sog. phosphorigen Säure, resp. zur einbasischen sog. unterphosphorigen Säure:

$3HO\ .\ [PO_2], O_3$	dreibasische Phosphorsäure
$2HO.H\ [PO_2], O_2$	zweibasische Hydrophosphorsäure (phosphorige Säure)
$HO.H_2[PO_2], O$	einbasische Dihydrophosphorsäure (unterphosphorige Säure).

[**302**] In der nämlichen Weise wird aus der zweibasischen Schwefelsäure die einbasische Methylschwefelsäure, Phenylschwefelsäure u. s. w.:

$2HO.\ [S_2O_4], O_2$	Schwefelsäure
$HO.(C_2H_3)[S_2O_4], O$	Methylschwefelsäure
$HO.(C_{12}H_5)[S_2O_4], O$	Phenylschwefelsäure,

und so sehen wir die zweibasische Kohlensäure durch gleiche Ursache in die einbasische Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. übergehen:

$2HO.\ [C_2O_2], O_2$	Kohlensäure
$HO.\ H[C_2O_2], O$	Ameisensäure
$HO.(C_2H_3)[C_2O_2], O$	Essigsäure.

Wenn diese Substitution sich auch auf das zweite Sauerstoffatom erstreckt, so erlischt die Basicität. Die resultirenden Verbindungen, die Aldehyde und Acetone, vereinigen sich mit Basen nicht mehr zu Salzen. Es tritt aber in ihnen nun ein schwach basischer Charakter zu Tage, erkennbar an der Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu

neutralen Verbindungen zu vereinigen. Unzweifelhaft influiren hierauf die beiden dem Radical angehörenden Sauerstoffatome, welche nun mehr nach aussen treten. — Wird durch weiter fortschreitende Substitution auch eins von diesen beiden Sauerstoffatomen gegen Wasserstoff ausgetauscht, so dass von den ursprünglichen vier Sauerstoffatomen der Kohlensäure im Ganzen drei durch drei Wasserstoffatome substituirt sind, so tritt das übrigbleibende Sauerstoffatom ganz aus dem Radicale heraus und man hat nun das Monooxyd eines neuen einatomigen Radicals, des Methyls: H_3C_2, welches sich dem Wasserstoff selbst ganz analog verhält. Wird schliesslich auch noch das vierte Sauerstoffatom der Kohlensäure durch Wasserstoff substituirt, so resultirt das Grubengas, welches man demgemäss auch als die Wasserstoffverbindung des Methyls betrachten kann. Die verschiedenen [303] Phasen jener Substitution erhalten durch folgende Formeln den geeigneten Ausdruck:

$2HO.\ [C_2O_2],\ O_2$	Kohlensäure
$HO.H\ [C_2O_2],\ O$	Ameisensäure
$H_2[C_2O_2],$	noch unbekanntes Aldehyd
$HO.\ (H_3C_2),\ O$	Methyloxydhydrat
H_4C_2 oder $(H_3C_2),\ H$	Grubengas.

Wir gelangen, von der Kohlensäure aufsteigend, weiter zu den Säuren, Aldehyden, Acetonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen höherer Ordnung dadurch, dass wir zunächst Methyl statt des Wasserstoffs in ihre Zusammensetzung einführen. Beschränkt sich diese Substitution bloss auf *ein* Atom Sauerstoff, so resultirt die Essigsäure; erstreckt sie sich auch auf das zweite Atom, so entsteht Aceton:

$2HO.\ [C_2O_2]O_2$	Kohlensäure
$HO.\ (C_2H_3)[C_2O_2],\ O$	Essigsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}(C_2O_2]$	Aceton

Substituiren wir in der Kohlensäure, nachdem das erste Sauerstoffatom durch Methyl ersetzt ist, das zweite durch ein Haloïd, z. B. durch Chlor, so entsteht die Verbindung:

$(C_2H_3)[C_2O_2],\ Cl$ Acetoxylchlorid;

denken wir uns das zweite, dritte und vierte Sauerstoffatom durch eben so viele Wasserstoffatome ersetzt, so haben wir die Verbindungen:

$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ Aldehyd

$HO.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O$ Aethylalkohol

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_2$ Aethylwasserstoff.

Schiebt man wiederum auf die nämliche Weise Aethyl in die Zusammensetzung der Kohlensäure ein, und fährt so fort, durch die Alkoholradicale und Wasserstoff die einzelnen Sauerstoffatome der Kohlensäure zu substituiren, so entwickelt sich aus dieser letzteren auf einfache Weise die ganze Reihe der fetten Säuren nebst zugehörenden Aldehyden, Acetonen, [**304**] Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, und es befestigt sich die Hoffnung, dass es gelingen werde, von jenen Verbindungen noch weiter hinaufzusteigen zur künstlichen Darstellung von Stärke, Gummi, Zucker und anderen Pflanzenstoffen. Zunächst bleibt die wichtige Aufgabe zu lösen, die fetten Säuren unmittelbar in ihre Alkohole überzuführen, wozu es bislang noch an hinreichend kräftigen oder überhaupt geeigneten Reductionsmitteln gebricht.

Die eben besprochenen Verbindungen lassen sich nach ihrer Zusammensetzung und ihren Beziehungen zur Kohlensäure charakterisiren wie folgt:

Die fetten, aromatischen und verwandten einbasischen *Säuren* sind Derivate der Kohlensäure, entstanden durch Eintritt von Wasserstoff oder von einem Alkoholradical an die Stelle eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome.

Acetone sind diejenigen Derivate der Kohlensäure, welche beide extraradicale Sauerstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt enthalten.

Aldehyde sind die Derivate der Kohlensäure, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Alkoholradical, das andere durch Wasserstoff substituirt enthalten.

Alkohole sind die mit ein Atom Hydratwasser verbundenen Derivate der Kohlensäure, welche drei Sauerstoffatome derselben, das eine durch ein dem Wasserstoff analoges zusammengesetztes Radical, die beiden andern durch zwei Wasserstoffatome ersetzt enthalten. Nur in dem Methylalkohol finden sich drei Atome Wasserstoff als Substitute jener drei Sauerstoffatome.

Die zugehörenden *Kohlenwasserstoffe* enthalten allen Sauerstoff der Kohlensäure durch positive Radicale ersetzt, in dem Grubengas durch vier Atome Wasserstoff, bei den übrigen [**305**] durch je ein Atom eines Alkoholradicales und je drei Atome Wasserstoff.

Obige Ideen über die Zusammensetzung der genannten Körperklassen habe ich schon vor zwei Jahren in meinem Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, 567 ausführlich dargelegt. Neuerdings sind sie auch von *Städeler*, wie ich aus seiner soeben erschienenen Arbeit*) über das Aceton ersehe, mit etwas modificirter Schreibweise der Formeln adoptirt.

Fasst man die Formeln ins Auge, durch welche ich vorhin die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, des zugehörenden Aldehyds und Alkohols ausgedrückt habe, nämlich:

$HO . (C_2H_3)[C_2O_2], O$	Essigsäure
$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2],$	Aldehyd
$HO . \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2, O$	Alkohol,

so versteht man auf den ersten Blick, wie es kommt, dass von den fünf Wasserstoffatomen im Aethyloxyd des Alkohols bei der Oxydation des letzteren nur zwei Atome Wasserstoff, und dass beim Aldehyd nur ein Atom Wasserstoff substituirt werden. Es sind eben die selbständig in dem Alkohol und Aldehyd stehenden Wasserstoffatome, welche den oxydirenden Einflüssen unterliegen, und die sich dem Sauerstoff als viel leichter zugängliche Angriffspunkte darbieten, als die übrigen im Methylradical fester gebundenen Wasserstoffatome.

Obige Vorstellungen von der chemischen Constitution der Alkohole eröffnen uns die Aussicht auf die Entdeckung neuer, noch unbekannter Alkohole, sowie auch einer neuen Körperklasse, die, den Alkoholen bezüglich ihrer Zusammensetzung nahe verwandt, mit diesen voraussichtlich auch manche [**306**] Eigenschaften theilen werden, in manchen wesentlichen Punkten aber verschieden sich verhalten müssen.

Sobald wir die Mittel besitzen, alle Alkoholsäuren durch directe Einführung von ein resp. zwei Atomen Wasserstoff an die Stelle von eben so viel Sauerstoffatomen in die zugehörenden Aldehyde und Alkohole zu verwandeln, wird es

1) Annalen der Chemie und Pharmacie CXI, 289 ff.

voraussichtlich gelingen, auch von denjenigen Säuren die Aldehyde und Alkohole zu gewinnen, welche, wie die Amidoessigsäure, Oxyessigsäure u. a. m. einfache Abkömmlinge der primären Säuren sind. Nachstehende Zusammenstellung der betreffenden Formeln wird diese Beziehungen am besten veranschaulichen (vgl. diese Annalen CIX, 267):

$HO.(C_2H_3)[C_2O_2], O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O$
Essigsäure	Essigsäure-Aldehyd	Alkohol
$HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$	$\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$HO.\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O$
Amidoessigsäure	Aldehyd der Amidoessigsäure	Alkohol der Amidoessigsäure
$HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$	$\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$HO.\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\}C_2, O$
Oxyessigsäure	Aldehyd der Oxyessigsäure	Alkohol der Oxyessigsäure.

Wenn in einem Aldehyd das selbständige Wasserstoffatom durch zusammengesetzte Radicale ersetzt wird, so entstehen Acetone:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] \qquad \text{Aldehyd}$$

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\\ \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\end{matrix}\right\} \qquad \text{Acetone.}$$

Denken wir uns, dass in gleicher Weise in den Alkoholen eins resp. zwei der beiden selbständigen Wasserstoffatome durch eben so viele Atome Methyl, Aethyl u. s. w. substituirt **[307]** werden, so resultiren neue alkoholartige Verbindungen [4]) von folgender Zusammensetzung:

$$HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O \qquad \text{normaler Alkohol}$$

$$HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, O \qquad \text{einfach-methylirter Alkohol}$$

$$HO.\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}C_2, O \qquad \text{zweifach-methylirter Alkohol}$$

$$HO.\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}C_2, O \qquad \text{methylo-äthylirter Alkohol.}$$

Der einfach-methylirte Alkohol würde nur isomer, nicht identisch sein mit dem Propylalkohol:

$$HO.\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}C_2, O \qquad \text{einfach-methylirter Alkohol}$$

$$HO.\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}C_2, O \qquad \text{Propylalkohol.}$$

Ebenso enthält der zweifach-methylirte Alkohol dieselbe Anzahl von Elementen, wie der Butylalkohol: $HO.\left\{\begin{matrix} C_6H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\}C_2, O$ u. s. f.

Wenn auch bislang noch keine dieser alkoholartigen Verbindungen dargestellt ist, so halte ich mich doch von ihrer Existenz fest überzeugt und glaube, dass, sobald man nur anfängt, diesen Gegenstand experimentell zu bearbeiten, die Entdeckung derselben nicht lange ausbleiben wird. Es lässt sich sogar ihr chemisches Verhalten schon in mehreren Punkten vorausbestimmen. Diese Körper werden voraussichtlich eben so wie die normalen Alkohole mit den Wasserstoffsäuren dem Chloräthyl ähnliche Haloïdverbindungen liefern, gleichfalls Schwefelverbindungen und Mercaptane erzeugen, und mit Schwefelsäure der Aetherschwefelsäure analoge Verbindungen eingehen; aber es können die nach Art jenes *zweifach-methylirten* Alkohols zusammengesetzten Körper nicht wie die normalen Alkohole durch Oxydationsmittel in Aldehyde und Säuren übergeführt werden, da [**308**] ihnen jene zwei selbständigen Wasserstoffatome fehlen, auf die sich bei den normalen Alkoholen die Oxydation erstreckt. Die dem *einfach-methylirten* Alkohol analog zusammengesetzten Oxydhydrate, die noch ein selbständiges Wasserstoffatom enthalten, können ebenso wenig jene Säuren liefern, wohl aber dem Oxydationsprocess unterliegen, durch welchen die normalen Alkohole in ihre Aldehyde übergehen. Nur wird hierdurch nicht Aldehyd, sondern Aceton als Oxydationsproduct resultiren:

$$\underbrace{HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2,\ O}_{\text{einfach-methylirter Alkohol}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Aceton.}}$$

Vielleicht gehören jener Körperklasse das Phenyloxydhydrat und die analogen alkoholartigen Verbindungen an, die bekanntlich in vielen Punkten sich den normalen Alkoholen ähnlich verhalten, sich aber dadurch wesentlich von ihnen unterscheiden, dass sie sich nicht in Aldehyde und die zugehörenden Säuren verwandeln lassen. Ich halte es für wahrscheinlich, dass das Kresyloxydhydrat: $HO.C_{14}H_7O$ zu dem isomeren Tolyloxydhydrat in ähnlichem Verhältnisse steht, wie der supponirte zweifach-methylirte Alkohol zu dem isomeren Butylalkohol (s. vorige Seite).

In der Kohlensäure können Substitutionen des Sauerstoffs durch positive Radicale noch in einem anderen Sinne erfolgen. Denken wir uns, dass in der Atomgruppe: $[C_2O_2], O_2$ die beiden extraradicalen Sauerstoffatome intact bleiben, dass aber die beiden dem Radical selbst angehörenden Sauerstoffatome durch Wasserstoff, Methyl u. a. m. ersetzt sind, so resultiren die neuerdings von *Würtz* entdeckten, selbstverständlich zweibasischen resp. zweisäurigen Verbindungen, deren Hydrate den Namen Glycole führen. Dieselben gehen [309] bekanntlich aus den Aethylen und den homologen oder ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen hervor.

Diese Kohlenwasserstoffe [5]) deriviren vom Kohlenoxyd: C_2O_2, aus welchem man sie sich dadurch entstanden denken kann, dass für das eine Sauerstoffatom Wasserstoff, für das andere aber ein zusammengesetztes Radical, wie Methyl u. s. w. eingetreten ist. In dem Methylen allein würden zwei Wasserstoffatome als Substitute der zwei Sauerstoffatome anzunehmen sein. Diese Beziehungen erhellen deutlich aus nachstehender Zusammenstellung der betreffenden Formeln:

C_2O_2		Kohlenoxyd
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$	oder $C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$	Aethylen.

Wie in ihrer Zusammensetzung, so zeigen beide, das Kohlenoxyd (Carbonyl) und das Aethylen, auch in ihrem chemischen Verhalten eine nicht zu verkennende Uebereinstimmung. Beide sind zweiatomige Radicale, beide verbinden sich direct mit 2 Atomen Chlor, beide unter günstigen Verhältnissen auch mit 2 Atomen Sauerstoff, beide assimiliren die Elemente von 1 Atom Wasser, das Kohlenoxyd bei Gegenwart von Alkali, damit Ameisensäure erzeugend, das Aethylen unter Mitwirkung von Schwefelsäure, damit Aethyloxyd bildend.

Diese Vereinigung des Kohlenoxyds und des Aethylens mit Wasser (überhaupt mit den Wasserstoffverbindungen, z. B. Chlorwasserstoff) geschieht, wie schon die Zusammensetzung der Ameisensäure und des Aethyloxyds ausweist, nicht so, dass das Wasser als solches unverändert in die Verbindung eingeht, sondern es spalten sich die Bestandtheile desselben, der Wasserstoff tritt in das betreffende Radical ein und erzeugt aus dem zweiatomigen Kohlenoxyd resp. Aethylen die einatomigen Radicale Formoxyl: $H[C_2O_2]$ und Aethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$.

[310] — Anders verhalten sich das Kohlenoxyd und Aethylen bei der Vereinigung mit Chlor und mit Sauerstoff. Hier bleibt die Diatomität derselben erhalten, und da in den resultirenden Sauerstoffverbindungen, der Kohlensäure: $[C_2O_2], O_2$ und dem Aethylenoxyd: $\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right), O_2$, die beiden hinzugetretenen Sauerstoffatome ausserhalb der betreffenden Radicale stehen, so müssen dieselben nach dem S. 9 ausgesprochenen Gesetz zweibasisch resp. zweisäurig sein.

Dass das Aethylenoxyd und das isomere Aldehyd verschiedene Eigenschaften haben, überhaupt ganz verschiedene Körper sind, hat seinen Grund einfach darin, dass das eine die beiden ausser dem Radical der Kohlensäure stehenden Sauerstoffatome, das andere aber die beiden im Radical selbst vorhandenen Sauerstoffatome durch je ein Atom Methyl und Wasserstoff substituirt enthält, was nachstehende Formeln symbolisch ausdrücken:

$[C_2O_2], O_2$	Kohlensäure	$[C_2O_2], O_2$	Kohlensäure
$[C_2O_2]\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$	Aldehyd	$\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right), O_2$	Aethylenoxyd
$[C_2Cl_2]\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$	durch PCl_5 aus dem Aldehyd entstehendes Chlorid	$\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right), Cl_2$	Aethylenchlorid.

Seit der Entdeckung des Aethylenoxydhydrats habe ich meine frühere Hypothese*) über die Constitution des Aethylens und seiner Verbindungen mit den Haloïden als nicht mehr haltbar aufgegeben. Das Aethylen ist augenscheinlich, wie *Berzelius* schon vor vielen Jahren ausgesprochen hat, ein wahres organisches, und zwar ein zweiatomiges Radical. Die Umwandlung, welche das Aethylenchlorid durch alkoholische Kalilauge erleidet, besteht in einem einfachen Reductionsprocess, ähnlich dem, wodurch Kohlensäure zu Kohlenoxyd wird. Nur wird hierbei der Verbindung statt der beiden **[311]** Chloratome bloss ein Atom Chlor und ausserdem ein Atom Wasserstoff entzogen, welches letztere, wie ich glaube, nicht das in dem Aethylen selbständig existirende Wasserstoffatom ist, sondern aus dem Methyl des Aethylens stammt, an dessen Stelle dann das andere Atom Chlor zurückbleibt. Das Product ist demnach einfach-gechlortes Aethylen, ein zweiatomiges Radical, welches bekanntlich fast in allen Beziehungen dem normalen Aethylen gleicht und wie dieses mit zwei Atomen Chlor sich zu Chloräthylenchlorid vereinigt, auf welches Kali wiederum unter Bildung von Dichloräthylen zersetzend wirkt u. s. f.

$$\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}C_2\right)}_{\text{Aethylen}} + 2\,Cl = \underbrace{\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}C_2\right), Cl_2}_{\text{Aethylenchlorid}}$$

$$\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}C_2\right), Cl_2}_{\text{Aethylenchlorid}} + KO = \underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right.\right)\\ H\end{matrix}\right\}C_2\right)}_{\text{Chloräthylen}} + KCl + HO$$

$$\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right.\right)\\ H\end{matrix}\right\}C_2\right)}_{\text{Chloräthylen}} + 2\,Cl = \underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right.\right)\\ H\end{matrix}\right\}C_2\right), Cl_2}_{\text{Chloräthylenchlorid}}$$

$$\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right.\right)\\ H\end{matrix}\right\}C_2\right), Cl_2}_{\text{Chloräthylenchlorid}} + KO = \underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl_2\end{matrix}\right.\right)\\ H\end{matrix}\right\}C_2\right)}_{\text{Dichloräthylen}} + KCl + HO$$

*) Annalen der Chemie und Pharmacie LXXV, 221.

$$\underbrace{\left(\left(C_2\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases}\right)\begin{Bmatrix}\\ \\ H\end{Bmatrix}C_2\right)}_{\text{Dichloräthylen u. s. w.}} + 2\,Cl = \underbrace{\left(\left(C_2\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases}\right)\begin{Bmatrix}\\ \\ H\end{Bmatrix}C_2\right)Cl_2}_{\text{Dichloräthylenchlorid u. s. w.}}$$

Neben dem Kohlenoxyd scheint noch ein sauerstoffärmeres Oxyd des Kohlenstoffs zu existiren, nämlich das Radical C_2O, welches zum Kohlenoxyd und zu der allerdings noch hypothetischen dreibasischen Kohlensäure (vgl. S. 10) in demselben Verhältnisse steht, wie das Radical: AsO_2 zur [**312**] arsenigen Säure und zur Arsensäure, demnach bald einatomig, bald dreiatomig ist, je nachdem es auf das Kohlenoxyd oder die Kohlensäure bezogen wird.

Denkt man sich in diesem Radical den Sauerstoff durch ein positives Element, z. B. Aethyl vertreten, so resultirt das abgeleitete Radical: $(C_4H_5)C_2$, dem wir im Lipyloxydhydrat: $(C_4H_5)C_2, O_3 . 3HO$ begegnen, wo es augenscheinlich dreiatomig ist, welches aber unter anderen Umständen auch mit dem Werth von ein Aequivalent Wasserstoff chemische Verbindungen eingeht. So bildet das homologe, statt Aethyl, Methyl enthaltende Radical: $(C_2H_3)C_2 = C_4H_3$, den Wasserstoff in der Ameisensäure ersetzend, die Acrylsäure, ferner als Substitut für ein Atom Wasserstoff in die Palmitinsäure oder Benzoësäure eintretend die Oelsäure und Zimmtsäure u. a. m.:

$$\underbrace{HO . H[C_2O_2], O}_{\text{Ameisensäure}} \qquad \underbrace{HO . (C_4H_3)[C_2O_2], O}_{\text{Acrylsäure}}$$

$$\underbrace{HO . (C_{32}H_{33})[C_2O_2], O}_{\text{Palmitinsäure}} \qquad \underbrace{HO . \left(C_{32}\begin{cases}H_{32}\\C_4H_3\end{cases}\right)[C_2O_2], O}_{\text{Oelsäure}}$$

$$\underbrace{HO . (C_{12}H_5)[C_2O_2], O}_{\text{Benzoësäure}} \qquad \underbrace{HO . \left(C_{12}\begin{cases}H_4\\C_4H_3\end{cases}\right)[C_2O_2], O}_{\text{Zimmtsäure.}}$$

Was die neuerdings mehrfach angeregte Frage betrifft, ob die Gewichtsmengen eines Stoffes, die wir das Atomgewicht nennen, einem andern Körper gegenüber unter verschiedenen Umständen verschiedenen Aequivalentwerth haben können, so erachte ich es als eine unzweifelhafte Thatsache, dass jene erste Gewichtsmenge, das Atomgewicht, für jedes Element und

für jede Verbindung unter allen Umständen eine constante Grösse bleibt, dass aber ihr Aequivalentwerth eine relative Grösse ist und je nach den Verhältnissen sich ändern kann, gleichwie, um mich eines trivialen Beispiels zu bedienen, ein Pfund Schwefelsäure je nach den Umständen verschiedenen Werth haben kann. Wollte man, um diesen verschiedenen [**313**] Werth auszudrücken, die Schwefelsäure das eine Mal mit grossen, das andere Mal mit kleinen Buchstaben schreiben, so würde man ungefähr dasselbe thun, wie die Chemiker, welche dem Eisenchlorür und Eisenchlorid die Formeln: FeCl und feCl geben, durch welche Schreibweise man es dahin gebracht hat, im graden Gegensatz zu der eigentlichen Bestimmung der chemischen Formeln, die einfachsten Verhältnisse auf möglichst complicirte und unverständliche Weise symbolisch darzustellen.

Es sei hier noch bemerkt, dass nach neueren Beobachtungen von *Gries* und von *Schmitt* dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff, welche in der salpetrigen Säure oder dem Ammoniak mit drei Atomen Wasserstoff äquivalent ist, in anderen Verbindungen *ein Atom* Wasserstoff vertritt und also gleich dem zuvor besprochenen Radical: $(C_2H_3)C_2$ bald drei- bald einatomig ist.

Ich habe im Obigen darzulegen gesucht, wie die Zusammensetzung der Alkoholsäuren, Aldehyde, Acetone, Alkohole, Glycole u. s. w., welche, abgesehen von ihrer sonstigen Bildungsweise, sämmtlich von der Stärke und vom Zucker abstammen, von Substanzen also, die in den Pflanzen aus Kohlensäure erzeugt werden, sich auf einfache und natürliche Weise auf die der Kohlensäure zurückführen lässt. Beziehungen ähnlicher Art existiren auch zwischen der Kohlensäure und den Säuren der Bernsteinsäurereihe.

Diese Säuren, wie auch die Phtalsäure und andere Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung, deriviren von 2 Atomen Kohlensäure: $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_4$. Denken wir uns in diesem vierbasischen Säurecomplex eins von den vier ausser dem Radical befindlichen Sauerstoffatomen durch ein positives Radical, z. B. Aethyl ersetzt, so muss eine dreibasische Säure von der [**314**] Zusammensetzung: $3HO.C_8H_5O_7 = 3HO.(C_4H_5)'\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_3$ entstehen. Eine solche ist bislang noch nicht bekannt, eben so wenig die einbasische Säure, welche voraussichtlich

durch Substitution dreier Sauerstoffatome durch ein dreiatomiges Radical erhalten werden wird, z. B. die Säure: $HO.(C_4H_3)''' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O$, wenn nicht vielleicht letztere Zusammensetzung die der sog. wasserfreien Bernsteinsäure ist.

Wenn aber zwei extraradicale Sauerstoffatome in der Atomgruppe: $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_4$ durch ein zweiatomiges Radical[6]), z. B. durch Aethylen und die analogen Kohlenwasserstoffe ersetzt werden, so resultiren die zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe und die ähnlichen Säuren: Phtalsäure, Insolinsäure, Camphersäure u. s. w.

Bernsteinsäure	$2HO.(C_4H_4)'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Brenzweinsäure	$2HO.(C_6H_6)'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Adipinsäure	$2HO.(C_8H_8)'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Pimelinsäure	$2HO.(C_{10}H_{10})'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Korksäure	$2HO.(C_{12}H_{12})'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Sebacinsäure	$2HO.(C_{16}H_{16})'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Phtalsäure	$2HO.(C_{12}H_4)'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Insolinsäure	$2HO.(C_{14}H_6)'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Camphersäure	$2HO.(C_{16}H_{14})'' \left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$.

Diese Säuren stehen in interessanter naher Beziehung zu denjenigen Alkoholsäuren, welche um je zwei Atome Kohlenstoff ärmer sind und welche aus ihnen voraussichtlich durch den Austritt von ein Atom zweibasischer Kohlensäure entstehen:

[315]

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO.(C_4H_5)[C_2O_2], O}_{\text{Propionsäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO.(C_6H_6)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Brenzweinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO.(C_6H_7)[C_2O_2], O}_{\text{Buttersäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO.(C_8H_8)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Adipinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO.(C_8H_9)[C_2O_2], O}_{\text{Valeriansäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO.(C_{12}H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O}_{\text{Phtalsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2], O}_{\text{Benzoësäure.}}$$

Jene Umwandlungen lassen sich wahrscheinlich durch Erhitzen der zweibasischen Säuren mit überschüssigem Kalihydrat bis zu einer bestimmten Temperatur bewirken, welche natürlich diejenige nicht erreichen darf, wobei die muthmaasslich resultirenden einbasischen Säuren durch das heisse Kalihydrat selbst zersetzt werden. Vielleicht assimiliren hierbei jene zweibasischen Säuren in einem ersten Stadium der Umwandlung die Elemente von ein Atom Wasser, wodurch dann z. B. aus der Bernsteinsäure zunächst eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung: $3\,HO.(C_4H_5)'\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_3$ entstehen würde, die im zweiten Stadium der Zersetzung, bei gesteigerter Temperatur, in Propionsäure und Kohlensäure zerfallen dürfte:

$$2\,KO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2 + KO.HO = 3\,KO.(C_4H_5)'\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_3$$

$$3\,KO.(C_4H_5)'\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_3 = KO.(C_4H_5)'[C_2O_2], O + 2\,KO.C_2O_4.$$

Die Zusammensetzung der Bernsteinschwefelsäure, welche ich weiter unten besprechen werde, unterstützt die Vorstellung, dass auch solche Verbindungen vorkommen, welche von *drei Atomen Kohlensäure* deriviren. Dahin gehört wahrscheinlich die Citronensäure, welche aus $\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}O_6$ durch Aus-

tausch von drei Sauerstoffatomen gegen ein Atom des dreiatomigen [316] sauerstoffhaltigen Radicals: $C_6H_5O_2$ (Oxylipyl) entstanden gedacht werden kann:

$$\text{Citronensäure} = 3\,HO\,.\,(C_6H_5O_2)'''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_3$$

wie auch die durch den Mindergehalt der Elemente von zwei Atomen Wasser von dieser sich unterscheidende Aconitsäure: $3\,HO\,.(C_6H_3)'''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_3$. Dieser Auffassung gemäss würde die aus der Aconitsäure durch Ausgabe von Kohlensäure entstehende zweibasische Itaconsäure nach der Formel: $2\,HO\,.\,(C_6H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2$ zu betrachten sein, also eine der Bernsteinsäure ähnliche Zusammensetzung haben.

Beiläufig sei hier noch bemerkt, dass auch die Aepfelsäure und Weinsäure in ähnlicher einfacher Weise als Derivate von 2 Atomen Kohlensäure, und zwar als Substitutionsproducte der Bernsteinsäure sich betrachten lassen, zu der sie vermuthlich in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Oxypropionsäure (Milchsäure) und Dioxypropionsäure (Glycerinsäure) zur Propionsäure.

$$\underbrace{HO\,.(C_4H_5)[C_2O_2], O}_{\text{Propionsäure}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

$$\underbrace{HO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O}_{\substack{\text{Oxypropionsäure}\\\text{(Milchsäure)}}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\substack{\text{Oxybernsteinsäure}\\\text{(Aepfelsäure)}}}$$

$$\underbrace{HO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O}_{\substack{\text{Dioxypropionsäure}\\\text{(Glycerinsäure)}}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\substack{\text{Dioxybernsteinsäure}\\\text{(Weinsäure).}}}$$

In wie weit letztere Hypothesen richtig sind, bleibt durch Versuche zu ermitteln. Mein Assistent Dr. *Schmitt* ist eben mit der Untersuchung dieser Frage beschäftigt.

[317]

Von den unorganischen Schwefelverbindungen derivirende organische Körper.

Von organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure sind bislang fast ausschliesslich nur solche bekannt, welche zu ihr in der nämlichen Relation stehen, wie die Alkoholsäuren, die Acetone und die der Bernsteinsäure analogen Säuren in ihrer Zusammensetzung sich zur Kohlensäure verhalten. Es correspondiren:

der $\underbrace{[C_2O_2], O_2}$ Kohlensäure — die $\underbrace{[S_2O_4], O_2}$ Schwefelsäure;

der $\underbrace{HO.(C_4H_5)[C_2O_2], O}$ Propionsäure — die $\underbrace{HO.(C_4H_5)[S_2O_4], O}$ Aethylschwefelsäure;

dem $\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}$ Propionsäureaceton — $\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]}$ noch unbekannt;

der $\underbrace{2HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}$ Bernsteinsäure — die $\underbrace{2HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_2}$ Disulfätholsäure;

ferner:

der $\underbrace{HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2], O}$ Benzoësäure — die $\underbrace{HO.(C_{12}H_5)[S_2O_4], O}$ Phenylschwefelsäure;

dem $\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}$ Benzoësäureaceton — das $\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]}$ Sulfobenzid;

der $\underbrace{2HO.(C_{12}H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}$ Phtalsäure — die $\underbrace{2HO.(C_{12}H_4)''\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_2}$ Disulfobenzolsäure.

Der Parallelismus zwischen den Abkömmlingen der Kohlensäure und Schwefelsäure giebt sich auch nach anderen Richtungen hin kund. Es entspricht [318]

der $\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O}$ Chlorpropionsäure — die $\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4], O}$ Chloräthylschwefelsäure;

der $\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],O}_{\text{Amidopropionsäure (Alanin)}}$ die $\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4],O}_{\text{Amidoäthylschwefelsäure (Taurin)}}$;

der $\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],O}_{\text{Oxypropionsäure (Milchsäure)}}$ die $\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4],O}_{\text{Oxyäthylschwefelsäure (Isäthionsäure)}}$;

der $\underbrace{HO.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)[C_2O_2],O}_{\text{Carbanilidsäure}}$ die $\underbrace{HO.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)[S_2O_4],O}_{\text{Sulfanilidsäure}}$;

der $\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],O}_{\text{Amidobenzoësäure}}$ die $\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4],O}_{\text{Amidophenylschwefelsäure}}$;

der $\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],O}_{\text{Oxybenzoësäure}}$ die $\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4],O}_{\text{Oxyphenylschwefelsäure}}$.

Obige Vergleichungen stellen bei weiterer Ausdehnung die Entdeckung verschiedener neuer Verbindungen in Aussicht [7]). Es lässt sich nämlich, um hier nur ein Beispiel anzuführen, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass unter den Derivaten der Schwefelsäure auch Verbindungen von der Constitution der Aldehyde und Alkohole existiren von etwa folgender Zusammensetzung:

Derivate von $[C_2O_2],O_2$	Derivate von $[S_2O_4],O_2$
$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Aldehyd}}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$
$\underbrace{HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2,O}_{\text{Alkohol}}$	$HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}[S_2O_2],O$ oder $HO.\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2,O.$

[319] Die Verbindung, welche ich vor 14 Jahren*) als schwefligsaures Kohlensuperchlorid: $CCl_2.SO_2$ beschrieben

*) Annalen der Chemie und Pharmacie LIV, 148.

habe, ist nichts anderes, als dasjenige Derivat der zweibasischen Schwefelsäure, welches das eine der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch dreifach-gechlortes Methyl, das andere durch ein Atom Chlor substituirt enthält, nämlich: $(C_2Cl_3)[S_2O_4]$, Cl. Ich vermuthe, dass die Bd. LIV, S. 153 als schwefligsaures Kohlenchlorid: $CCl.SO_2$ beschriebene, aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht isolirte Verbindung, die man aus jener durch verschiedene Reductionsmittel erhält, das der Trichlormethylschwefelsäure zugehörende Aldehyd ist, nämlich: $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$, welche Annahme ihre Entstehung, wie auch ihr chemisches Verhalten gegen Chlor und die Alkalien gleich gut erklärt. — Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, das aus der Phenyloxydschwefelsäure durch Behandlung mit Chlorphosphor entstehende Chlorid: $(C_{12}H_5)[S_2O_4]$, Cl durch geeignete Reductionsmittel in den zugehörenden aldehydartigen Körper von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ zu verwandeln.

Ich habe oben S. 21 und 24 die Ansicht ausgesprochen, dass die Bernsteinsäure von zwei Atomen Kohlensäure, und die Disulfätholsäure von zwei Atomen Schwefelsäure derivire:

Bernsteinsäure	$2HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2$
Disulfätholsäure	$2HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_2$.

Erstere Säure enthält das vieratomige Doppelradical: $\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}$, die andere das gleichwerthige Doppelradical: $\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}$. Selbstverständlich würde in der Sättigungscapacität [**320**] nichts sich ändern, wenn man in dem Doppelradical $\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}$ eins der beiden Glieder C_2O_2 durch S_2O_4 substituirte. Es würde dann eine zweibasische Säure resultiren von der Zusammensetzung: $2HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_2$. Wirklich existirt nun nicht nur diese Verbindung, sondern eine ganze Reihe von Säuren von ähnlicher Zusammensetzung. Dahin gehören *) die

*) Ich habe meine frühere Ansicht über die Zusammensetzung dieser Verbindungen (vgl. Annalen der Chemie und Pharmacie CI, 262) aufgegeben.

Essigschwefelsäure	$2\,HO.(C_2H_2)'' \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2$
Propionschwefelsäure	$2\,HO.(C_4H_4)'' \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2$
Butterschwefelsäure	$2\,HO.(C_6H_6)'' \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2$
Benzoëschwefelsäure	$2\,HO.(C_{12}H_4)'' \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2.$

Obige Verbindungen sind bis jetzt noch nicht aus den entsprechenden zweibasischen Säuren mit dem Doppelradical $\begin{pmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{pmatrix}$ dargestellt, sondern aus den zugehörenden einbasischen Säuren, der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoësäure durch Behandlung mit Schwefelsäure gewonnen:

$$\underbrace{HO.(C_2H_3)[C_2O_2], O}_{\text{Essigsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{2\,HO.(C_2H_2)'' \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2}_{\text{Essigschwefelsäure.}}$$

Die von *Buckton* und *Hofmann* beobachtete Verwandlung, welche die Essigschwefelsäure durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure erfährt, indem sie in Disulfometholsäure übergeht, besteht in einer einfachen Substitution des Gliedes C_2O_2 im Doppelradical durch S_2O_4, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{2HO.(C_2H_2)'' \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{2HO.(C_2H_2)'' \begin{pmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2}_{\text{Disulfometholsäure.}} + C_2O_4$$

[**321**] In ganz gleicher Weise erfolgt die Bildung der Disulfätholsäure aus Propionschwefelsäure:

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)'' \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2}_{\text{Propionschwefelsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{2HO.(C_4H_4)'' \begin{pmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{pmatrix}, O_2}_{\text{Disulfätholsäure.}} + C_2O_4$$

Aus diesen zweibasischen Säuren lassen sich durch weiter fortschreitende Behandlung mit Schwefelsäure wahrscheinlich noch neue dreibasische Säuren erzeugen, vorausgesetzt nämlich, dass die Schwefelsäure z. B. auf die Propionschwefelsäure und die Disulfätholsäure gerade so wirkt, wie bei dem Process,

durch welchen die Propionsäure in Propionschwefelsäure umgewandelt wird, nach folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Propionschwefelsäure}} + [S_2O_4], O_2 = 3\,HO.(C_4H_3)'''\begin{pmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_3$$

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Disulfätholsäure.}} + [S_2O_4], O_2 = 3\,HO.(C_4H_3)'''\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_3$$

Keine dieser beiden dreibasischen Säuren ist bis jetzt dargestellt, wir kennen aber eine Verbindung von durchaus ähnlicher Zusammensetzung in der:

$$\text{Bernsteinschwefelsäure: } 3\,HO.(C_4H_3)'''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_3,$$

deren Entstehung aus Bernsteinsäure und Schwefelsäure ganz analog ist jener supponirten Umwandlung der zweibasischen Propionschwefelsäure in obige noch unbekannte dreibasische Säure, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{3\,HO.(C_4H_3)'''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{pmatrix}, O_3}_{\text{Bernsteinschwefelsäure.}}$$

[**322**] Die Zusammensetzung der Bernsteinschwefelsäure liefert, wie mir scheint, ein schlagendes Argument für die S. 22 besprochene Möglichkeit der Existenz ähnlich constituirter dreibasischer Säuren, die von drei Atomen Kohlensäure deriviren und zu denen vielleicht die Citronsäure gehört.

Zu den organischen Derivaten der schwefligen Säure $2\,HO.[S_2O_2], O_2$ gehört die methylschweflige Säure von *Hobson*: $HO.(C_2H_3)[S_2O_2], O$. Die unter gleichen Verhältnissen aus schwefliger Säure und Aethylzink entstehende Säure: $HO.(C_4H_5)[S_3O_4], O$, welche *Hobson* Aethylotrithionsäure nennt, ist auf die noch unbekannte Verbindung: $2\,HO.[S_3O_4], O_2$ zu beziehen.

Die Verbindungen des Selenmethyls und Tellurmethyls sind angenscheinlich Abkömmlinge der selenigen und tellurigen Säure, sie enthalten den intraradicalen Sauerstoff durch Methyl substituirt:

Tellurige Säure	$[TeO_2], O_2$
Methyltellur	$[Te(C_2H_3)_2]$
Methyltelluroxyd	$[Te(C_2H_3)_2], O_2$
Methyltellurjodid	$[Te(C_2H_3)_2], J_2$.

Organische Derivate von den unorganischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die Aehnlichkeit, welche die correspondirenden unorganischen Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons haben, zeigt sich bekanntlich in fast noch höherem Grade bei den organischen Derivaten derselben, die zu ihnen in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die Alkoholsäuren und Alkohole zur Kohlensäure und das Aethylen zum Kohlenoxyd. Auch sie lassen sich grösstentheils auf je zwei unorganische [**323**] Typen zurückführen, nämlich, wenn wir die unorganischen Sauerstoffverbindungen als solche wählen, auf: NO_3, PO_3, AsO_3, SbO_3 (oder auch auf H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb) und auf die Verbindungen: NO_5, PO_5, AsO_5, SbO_5.

Die Abkömmlinge von H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb, nämlich die Amine und Amide, ferner die Phosphine, Arsine und Stibine, zu welchen letzteren das Trimethylphosphin: $(C_2H_3)_3P$, das Triäthylarsin: $(C_4H_5)_3As$ und Triäthylstibin: $(C_4H_5)_3Sb$ zählen, sind unlängst von *Hofmann* in einer ausführlichen Abhandlung*) zusammengestellt. Ich kann indessen seinen Ansichten nicht in allen Punkten beipflichten.

Wenn aus Essigsäure und Ammoniak Acetamid wird, so sind bezüglich der Zusammensetzungsweise dieses Products zwei Fälle möglich. Entweder bleibt der Typus Kohlensäure erhalten, von welchem die Essigsäure abstammt, oder derselbe geht in dem des Ammoniaks unter, und es prädominirt dann im Acetamid der Typus Ammoniak. Erstere Vorstellung liegt in der Formel: $(C_2H_3)[C_2O_2]$, Ad (Ad = H_2N) ausgesprochen,

*) On Ammonia and its derivatives. London 1859.

welche ausdrückt, dass die Verbindung eine ähnliche Zusammensetzung habe, wie das Acetoxylchlorid: $(C_2H_3)[C_2O_2]$, Cl. Der zweiten Auffassung gemäss würde die Formel: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)[C_2O_2]\\ H_2\end{matrix}\right\} N$ die Zusammensetzungsweise des Acetamids ausdrücken. Diese letztere Betrachtungsweise ist als die richtige allgemein anerkannt.

Anders verhält es sich mit dem Uebergange der zweibasischen Säuren in die Aminsäuren. Bei letzteren ist augenscheinlich der Typus Ammoniak in dem der Säure aufgegangen. Die Succinaminsäure hat nicht die Zusammensetzungsweise des Ammoniaks oder des Ammoniumoxydhydrats, sondern die der Bernsteinsäure, sie ist aus dieser einfach durch [**324**] Austausch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome gegen 1 Atom Amid hervorgegangen und darum nicht mehr wie jene zweibasisch, sondern einbasisch:

Bernsteinsäure $2HO.(C_2H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{pmatrix}, O_2$

Succinaminsäure $HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{pmatrix}(H_2N), O$

Viele Chemiker betrachten die Succinaminsäure nach der Formel: $\left.\begin{matrix}[C_8H_4O_4]''H_2N\\ H\end{matrix}\right\} O$ zusammmengesetzt, welche gleichbedeutend ist mit dem Ausdruck: $\left.\begin{matrix}[C_8H_4O_4]''\\ H_2\end{matrix}\right\} N, O.HO$, d. h. als eine vom Ammoniumoxydhydrat derivirende Verbindung, welche an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff des Ammoniums das zweiatomige Radical: $(C_8H_4O_4)$ enthält.

Diese Betrachtungsweise lässt, meine ich, unerklärt, weshalb die zweibasischen und nicht auch die einbasischen Säuren Aminsäuren geben, weshalb z. B. nicht eine Aminsäure existirt von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)'\\ (C_4H_3O_2)'\\ H_2\end{matrix}\right\} N, O.HO,$$

die von der Succinaminsäure nur darin verschieden sein würde, dass sie zwei Atome des einatomigen Acetoxyls an der Stelle des zweiatomigen Succinyls enthielte. Ich kann deshalb den Chemikern nicht beipflichten, welche die Aminsäuren als ein Ammoniumoxydhydrat ansehen, sondern betrachte sie als solche

Derivate der primären Säuren, welche eins (bei den dreibasischen Säuren auch zwei) der extraradicalen Sauerstoffatome durch Amid oder zusammengesetzte organische Amide ersetzt enthalten. Die dreibasische Citronsäure muss folgerecht zwei Aminsäuren, eine zweibasische und eine einbasische liefern, wie wir solche in der That in der zweibasischen Citranilidsäure und der einbasischen Citrodianilidsäure kennen: [325]

$2\,HO.[C_8H_4O_4]'', O_2$	Bernsteinsäure
$HO.[C_8H_4O_4]'', (H_2N)O$	Succinaminsäure
$HO.[C_8H_4O_4]'', \left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)O$	Succinanilidsäure
$3\,HO.[C_{12}H_5O_8]''', O_3$	Citronsäure
$2\,HO.[C_{12}H_5O_8]''', (H_2N)O_2$	Citraminsäure (unbekannt)
$2\,HO.[C_{12}H_5O_8]''', \left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)O_2$	Citranilidsäure
$HO.[C_{12}H_5O_8]''', (H_2N)_2O$	Citrodiaminsäure
$HO.[C_{12}H_5O_8]''', \left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)_2O$	Citrodianilidsäure
$HO.[C_{12}H_5O_8]''', (C_{12}H_5N)''O$	Citroanilsäure.

Wenn man den chemischen Charakter der von den mehrbasischen Säuren abstammenden Amide ins Auge fasst, so kann man nicht im Zweifel sein, dass diese im Gegensatz zu den zugehörenden Aminsäuren dem Typus Ammoniak angehören. Bei dem Austausch sämmtlicher extraradicaler Sauerstoffatome gegen die Elemente von eben so vielen Atomen Amid, Anilid u. s. w. geht demnach der ursprüngliche Säuretypus in dem Ammoniaktypus unter:

$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$	Succinamid
$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)''\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	Diphenylsuccinamid
$(C_8H_4O_4)_3''N_2$	Trisuccinamid
$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)'''\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$	Citrylamid
$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)'''\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	Citryltriphenylamid.

Ueber die Unzulässigkeit der Vorstellung, dass die Amidosäuren, z. B. Amidobenzoësäure und Amidopropionsäure in demselben Sinne wie die Oxaminsäure, Succinaminsäure u. s. w. als Aminsäuren zu betrachten seien, habe ich mich bereits früher*) bei Gelegenheit der Beleuchtung von *Würtz*' Ansichten über die Dibasicität der Milchsäure ausgesprochen[8].

[**326**] Gleich wie mehrere Atome Kohlensäure oder Schwefelsäure in Folge von Substitutionen extraradicaler Sauerstoffatome durch zwei- oder dreiatomige Radicale sich zusammenlegen und damit mehrbasische Säuren erzeugen, so entstehen unter ähnlichen Verhältnissen durch Verschmelzen mehrerer Ammoniakatome die bekannten Di- und Triamide. Viele derselben, namentlich diejenigen, welche sauerstoffhaltige Säureradicale an der Stelle von Wasserstoffatomen enthalten, sind indifferente Körper. Diejenigen aber, welche fähig sind, sich mit Wasserstoffsäuren zu Salzen oder mit den Elementen des Wassers zu basischen Oxyden zu vereinigen, nehmen, wie sich voraussehen lässt, von den Wasserstoffsäuren und Wasser je zwei Atome auf. Zu den resultirenden Verbindungen dieser Art gehören:

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ H_6\end{matrix}\right\} N_2, Cl_2$ Aethylen-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2'' \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2, Cl_2$ Diäthylen-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2, Cl_2$ Triäthylen-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ (C_4H_5)_2 \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2, Cl_2$ Aethylendiäthyl-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2'' \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2, Cl$ Diäthylendiäthyl-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2'' \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2, O_2$ Diäthylendiäthyl-Diammoniumoxyd

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2, J_2$ Aethylendiäthyldiphenyl-Diammoniumjodid.

So wenig es unter den von zwei Atomen Kohlensäure

*) Annalen der Chemie und Pharmacie **113**, 236.

$\left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right)O_4$ derivirenden Säuren, die durch Austausch von zwei extraradicalen Sauerstoffatomen gegen ein zweiatomiges Radical entstanden sind, eine giebt, die nicht zweibasisch ist, eben so wenig scheint mir Grund zu der Annahme [327] vorhanden zu sein, dass neben den von zwei Atomen Ammoniak derivirenden zweiatomigen Verbindungen noch solche existiren, deren Ammoniume einatomig sind. Ich kann daher die Ansicht nicht theilen, dass die Harnstoffe, das Melanilin und andere zwei Atome Stickstoff enthaltende Ammoniake wahre Diamine seien; ich halte dieselben vielmehr für Monoamine, worin eins der primären drei Wasserstoffatome durch ein Ammonium substituirt ist[9]):

$$\left.\begin{matrix} [(C_2O_2)''H_2]N \\ H_2 \end{matrix}\right\}N \quad \text{Harnstoff}$$

$$\left.\begin{matrix} [(C_2O_2)''H_2]N \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N \quad \text{Aethylharnstoff}$$

$$\left.\begin{matrix} [(C_2O_2)''H_2]N \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\}N \quad \text{Diäthylharnstoff}$$

$$\left.\begin{matrix} [(C_{12}H_5)_2H_2]N \\ C_2N \\ H \end{matrix}\right\}N \quad \text{Melanilin.}$$

Zu diesen zwei Atome Stickstoff enthaltenden Monoaminen gehört auch das Amarin, während das isomere Hydrobenzamid, woraus es durch Umlagerung der Elemente entsteht, ein wirkliches Diamin ist, wie *Borodine**) unzweifelhaft dargethan hat:

$$\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}C_2\right)''_3 N_2 . 2\,HJ \quad \text{Jodwasserstoff-Hydrobenzamid}$$

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}C_2\right)''_2 N \\ \left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}C_2\right)'' \end{matrix}\right| N . HJ \quad \text{Jodwasserstoffsaures Amarin.}$$

Aus demselben Grunde halte ich auch das Kyanäthin nicht, wie *Hofmann*, für ein Triamin, da es nur *ein* Atom Chlorwasserstoff u. s. w. bindet. Welche indessen seine [328] rationelle Zusammensetzung ist, lässt sich zur Zeit noch nicht bestimmen.

Die oben ausgesprochene Ansicht, dass in dem Doppelradical: $\left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right)$ das eine Atom C_2O_2 durch ein anderes

*) Annalen der Chemie und Pharmacie CX, 78 ff.

gleichwerthiges und ähnliches Radical, wie S_2O_4, substituirt werden könne, woraus dann das Doppelradical: $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right)$ entsteht, involvirt gewissermaassen die Annahme, dass auch in dem Doppelradical $\left(\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right)$ der wirklichen Diamine das eine Atom N durch ein anderes analoges Element, z. B. Phosphor, sich müsse ersetzen lassen. Wirklich hat *Hofmann* neuerdings im Verlauf seiner genialen Forschungen über das Ammoniak Verbindungen von solcher Zusammensetzung erhalten, nämlich das Dioxydhydrat und Dibromid:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}N\\P\end{matrix}\right], O_2 . 2HO \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_3\\(C_2H_3)_3\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}N\\P\end{matrix}\right], Br_2.$$

Die Körper H_3N, H_3P, H_3As und H_3Sb und ihre methylirten, äthylirten u. s. w. Abkömmlinge sind, wie das Carbonyl $[C_2O_2]$, zweiatomige Radicale und können gleich diesen sowohl zwei Atome Sauerstoff oder zwei Atome Chlor u. s. w., als auch je zwei heterogene einatomige Elemente, z. B. ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, oder ein Atom Aethyl und ein Atom Jod aufnehmen. Zu den Verbindungen ersterer Art gehören das:

Triäthylstickstoffoxyd	$(C_4H_5)_3N, O_2$	(unbekannt)
Triäthylphosphoroxyd	$(C_4H_5)_3P, O_2$	
Triäthylarsenoxyd	$(C_4H_5)_3As, O_2$	
Triäthylantimonoxyd	$(C_4H_5)_3Sb, O_2$.	

Verbindungen der zweiten Art sind das:

[**329**]	Tetramethylstickstoffoxydhydrat	$(C_2H_3)_4N, O . HO$
	Tetramethylphosphorjodür	$(C_2H_3)_4P, J$
	Tetraäthylarsenjodür	$(C_4H_5)_4As, J$
	Tetraäthylantimonoxydhydrat	$(C_4H_5)_4Sb, O . HO$.

Letztere lassen sich auf die Zusammensetzung der einbasischen Salpetersäure: $(NO_4)O$, Phosphorsäure: $(PO_4)O$ u. s. w. zurückführen, wenn man sich die vier intraradicalen Sauerstoffatome durch eben so viele positive Elemente ersetzt denkt.

Wenn in gleicher Weise die intraradicalen Sauerstoffatome der parallel laufenden Verbindungen: $[NO_2]$, O, $[PO_2]$, O, $[AsO_2]$, O und $[SbO_2]$, O durch positive Radicale, z. B. Methyl

oder Amyl substituirt werden, so resultiren die theilweise freilich noch unbekannten Körper:

$(C_2H_3)_2N, O$	unbekannt
$(C_2H_3)_2P, O$	unbekannt
$(C_2H_3)_2As, O$	Dimethylarsenoxyd
$(C_{10}H_{11})_2Sb, O$	Diamylantimonoxyd.

Bemerkenswerther Weise verwandelt sich das Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd) durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nicht, wie man erwarten sollte, in eine dreibasische Säure: $3HO.(C_2H_3)_2As, O_3$, sondern in die einbasische Kakodylsäure: $HO.(C_2H_3)_2[AsO_2], O$. Es treten hier also diese beiden Sauerstoffatome in das Radical ein, und es steht demnach die Kakodylsäure zur dreibasischen Arsensäure in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die einbasische Essigsäure zur zweibasischen Kohlensäure:

$$\underbrace{2HO.[C_2O_2], O_2}_{\text{Kohlensäure}} \qquad \underbrace{3HO.[AsO_2], O_3}_{\text{Arsensäure}}$$

$$\underbrace{HO.(C_2H_3)[C_2O_2], O}_{\text{Essigsäure}} \qquad \underbrace{HO.(C_2H_3)_2[AsO_2], O}_{\text{Kakodylsäure.}}$$

Es lässt sich voraussagen, dass der noch zu entdeckende Körper: $HO.\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}As, O$, das Dimethylarseniumoxydhydrat, [330] durch Oxydation in Kakodylsäure sich verwandeln wird, gleich wie der in gewisser Weise ähnlich constituirte Alkohol Essigsäure erzeugt:

$$\underbrace{HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O}_{\text{Alkohol}} + 4O = \underbrace{HO.(C_2H_3)[C_2O_2], O}_{\text{Essigsäure}} + 2HO$$

$$\underbrace{HO.\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}As, O}_{\text{Dimethylarsenium-oxydhydrat}} + 4O = \underbrace{HO.(C_2H_3)_2[AsO_2], O}_{\text{Kakodylsäure.}} + 2HO$$

Die unlängst von *Baeyer* entdeckten Verbindungen des zweiatomigen Monomethylarsens lassen sich auf die noch unbekannte zweibasische arsenige Säure: $[AsO], O_2$ beziehen, deren intraradicales Sauerstoffatom durch ein Atom Methyl

ersetzt ist, oder auch als Abkömmling der ebenfalls noch hypothetischen dreibasischen Säure: As, O_3 betrachten, zu der sie dann in ähnlicher Beziehung stehen würden, wie die zweibasische Hydrophosphorsäure zur dreibasischen Phosphorsäure:

Monomethylarsenoxyd	$(C_2H_3)As, O_2$
Monomethylarsenchlorid	$(C_2H_3)As, Cl_2$.

Die zweibasische Monomethylarsensäure derivirt augenscheinlich von der dreibasischen Arsensäure; sie ist zweibasisch, weil sie eins der drei extraradicalen Sauerstoffatome der Arsensäure durch ein heterogenes positives Element ersetzt enthält:

Arsensäure	$3HO.[AsO_2], O_3$
Monomethylarsensäure	$2HO.(C_2H_3)[AsO_2], O_2$.

Organische Körper, die von den unorganischen Verbindungen (den Oxyden) der Haloïde deriviren, sind noch keine bekannt, doch werden mit der Zeit gewiss auch solche Abkömmlinge z. B. der chlorigen Säure oder Chlorsäure entdeckt [331] werden, die zu diesen bezüglich ihrer Zusammensetzungsweise sich verhalten, wie das Dimethylarsenoxyd zur arsenigen Säure und das Tetramethylphosphoroxydhydrat zum Phosphorsäurehydrat:

$\underbrace{[AsO_2], O}$ arsenige Säure	$\underbrace{[ClO_2], O}$ chlorige Säure
$\underbrace{(C_2H_3)_2As, O}$ Diamethylarsenoxyd	$\underbrace{(C_2H_3)_2Cl, O}$ Dimethylchloroxyd
$\underbrace{HO.[PO_4], O}$ einbasische Phosphorsäure	$\underbrace{HO.[ClO_4], O}$ Chlorsäure
$\underbrace{HO.(C_2H_3)_4P, O}$ Tetramethylphosphoroxydhydrat	$\underbrace{HO.(C_2H_3)_4Cl, O}$ Tetramethylchloroxydhydrat.

In gleicher Weise bleiben auch die organischen Abkömmlinge der unorganischen Bor- und Siliciumverbindungen noch zu entdecken[10]).

Die organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, stehen eben so wie obige Derivate der Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. im genauesten natürlichen Zusammenhange zu den unorganischen Metalloxyden, Chloriden u. s. w. und sind aus diesen meist auch durch directe Substitution entstanden. Es deriviren

die Verbindungen	von dem Typus:
$(C_4H_5)K$	$K\ O$
$(C_4H_5)Na$	$Na\ O$
$(C_4H_5)Zn$	$Zn\ O$
$(C_4H_5)_3Bi$	Bi, O_3
$(C_4H_5)Bi, O_2$	Bi, O_3
$(C_4H_5)_2Pb$	$Pb\ O_2$
$(C_4H_5)_3Pb_2, O$	Pb_2O_4
$(C_4H_5)Hg$	$Hg\ O$
$(C_4H_5)Hg_2, O$	Hg_2O_2
$(C_4H_5)_2Sn$	$Sn\ O_2$
$(C_4H_5)SnO$	$Sn\ O_2$
u. s. w.	u. s. w.

Indem wir so alle organische chemische Körper auf die unorganischen Verbindungen des gemeinschaftlichen einfachsten [332] Stammradicals zurückführen, bauen wir uns die Brücke, über welche fortschreitend wir allmählich und sicher zur richtigen Erkenntniss von der Zusammensetzungsweise auch der complicirtesten chemischen Verbindungen der organischen Natur gelangen werden, wo hingegen die Bemühungen derjenigen, welche alle jene Verbindungen allein von den vier Typen: Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak ableiten, von Verbindungen, die mit der Mehrzahl der organischen Körper auch nicht entfernt in einem natürlichen Zusammenhange stehen, bloss zu einem todten Schematismus geführt haben.

Marburg, den 27. September 1859.

Anmerkungen.

Hermann Kolbe wurde am 27. September 1818 in Elliehausen (bei Göttingen) geboren, wo sein Vater Prediger war. In der Prima des Göttinger Gymnasiums kam er zuerst in Berührung mit der Chemie, welcher er sich seit Ostern 1838 mit aller Kraft widmete. Unter *Wöhler*'s anregender Leitung wurde er in die Wissenschaft eingeführt, die er seit dem Jahre 1842, mit Veröffentlichung seiner ersten selbständigen Arbeit, 42 Jahre lang durch wichtigste experimentelle und theoretische Untersuchungen bereichert hat.

Sein äusserer Lebenslauf ist, abgesehen von den ersten, auf die Universitätszeit folgenden Lehr- und Wanderjahren, der eines deutschen Gelehrten gewesen. Auf die Jahre 1842 bis 1847, während deren er als Assistent *Bunsen*'s (Marburg), dann *L. Playfair*'s (London) vorwiegend praktisch chemisch thätig war, folgten die literarischen Lehrjahre (1847—1851) in Braunschweig, wohin er, als Herausgeber des grossen Handwörterbuchs der Chemie, auf Veranlassung der *Vieweg*'schen Verlagshandlung übergesiedelt war. Aus dieser, ihn auf die Dauer nicht befriedigenden Wirksamkeit versetzte ihn die im Jahre 1851 an ihn ergangene Berufung nach Marburg, wo er, als Nachfolger *Bunsen*'s im Laufe der nächsten Zeit, namentlich seit 1857, eine aussergewöhnliche Lehrthätigkeit entfaltete. Zu dieser gesellten sich viele literarische und experimentelle Arbeiten. — Im Jahre 1865 folgte er einem Rufe nach Leipzig, wo er bis zu seinem Tode — 25. November 1884 — mit grösstem Erfolge, durch Wort und Schrift, namentlich als Leiter des nach seinen Plänen 1867/68 erbauten Laboratoriums gewirkt hat.

Kolbe's grosse wissenschaftliche Bedeutung liegt einmal in seinen Experimentaluntersuchungen, die fast durchweg der

organischen Chemie angehören, sodann in seiner Lehrthätigkeit, welche der *Liebig*'s an die Seite gestellt werden kann, und in seiner literarischen Wirksamkeit. Abgesehen von zahlreichen Abhandlungen und Gelegenheitsschriften hat er ein ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie (1854—1865) und ein kurzes der anorganischen, sowie organischen Chemie (1877—1883) herausgegeben: Werke, die durch Klarheit der Anordnung, Präcision des Ausdrucks, fesselnde Darstellung, Durchsichtigkeit und Schärfe der Erörterungen ausgezeichnet sind.

In seinen Aufsätzen über theoretische Fragen hat *Kolbe* schneidige, mit der Zeit sich noch verschärfende Kritik geübt an den Mängeln und Ausschreitungen, die er der modern-chemischen Richtung zur Last legte. Wenn auch diesen Kritiken häufig eine Polemik innewohnte, durch die er der Persönlichkeit mancher Fachgenossen nahe trat, so hatte er doch immer nur die Sache, das Wohl der Wissenschaft im Auge, welche er gefährdet glaubte. Die, welche ihn näher gekannt haben, wissen, dass ihn seine gerade offene Natur, sowie treues Festhalten an dem von ihm als gut Erkannten und für wichtig Gehaltenen, nicht Streitsucht, in den Kampf gegen die moderne Chemie getrieben hat.

---

1) *Zu S. 3.* Die oben aus *Liebig*'s Annalen der Chemie Bd. **113**, S. 293—332 (**1860**) abgedruckte Abhandlung *Kolbe*'s gehört einer Zeit an, in der sich die organische Chemie — Dank den voraufgegangenen Experimentaluntersuchungen von *Liebig*, *Wöhler*, *Bunsen*, *A. W. Hofmann*, *Kolbe*, *Frankland*, *Kekulé*, *Dumas*, *Gerhardt*, *Williamson*, *Würtz* u. A. — einer einheitlichen systematischen Behandlung fähig erwies. Anknüpfend an *Berzelius*' Radicaltheorie und an *Frankland*'s Auffassung von der Sättigungscapacität der Elemente (1853) hat *Kolbe* schon seit dem Jahre 1855 die Ableitung der organischen Säuren, Ketone und anderer Verbindungen von der Kohlensäure gelehrt. Als Hauptstützen dieser Ansichten dienten ihm Ergebnisse seiner Experimentalarbeiten.

Die vorliegende Abhandlung giebt ein anschauliches Bild von der speculativen Thätigkeit *Kolbe*'s. Der Hauptgedanke und damit der Kern seiner Auffassung liegt in dem Satze (S. 4) ausgesprochen: *Die chemischen organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge unorganischer Verbindungen und aus diesen, zum Theil direct, durch wunderbar einfache Substitutionsprocesse entstanden.*

Fast jede Seite der Abhandlung lässt erkennen, wie *Kolbe* mit scharfem Blick und kühnem Griff die Einzelgebiete der organischen Chemie, auch bis dahin unerschlossene Theile derselben, in Besitz genommen hat.

---

2) *Zu S. 4.* Die scharfe Beurtheilung, die hier, wie bei andern Gelegenheiten, auch am Schlusse dieser Abhandlung (S. 37) der Typenlehre zu Theil wird, ist *Kolbe* sehr verübelt worden. Seine Gegner haben geltend gemacht, er sei ja selbst Typiker. Gegen diesen Vorwurf verwahrte sich *Kolbe* stets in bestimmtester Weise: er nahm — wie in seiner 1865 geschriebenen Abhandlung: »Ueber die realen Typen der organischen Chemie« ausgeführt ist — reale Typen im Gegensatz zu den formalen jener Lehre an.

---

3) *Zu S. 8.* *Kolbe* hat in den Formeln die sog. Aequivalente benutzt; demnach besitzt das Symbol C, auf Wasserstoff = 1 bezogen, den Werth 6 (statt 12), O = 8 (statt 16), S = 16 (statt 32) u. s. w., während z. B. die Elemente der Stickstoffgruppe und andere Grundstoffe die richtigen Atomgewichte aufweisen.

Der von *Kolbe* noch längere Zeit festgehaltene Gebrauch der Aequivalente ist die Ursache dafür gewesen, dass die wahre Bedeutung seiner Formeln nur von Wenigen erkannt und gewürdigt wurde. Ohne Schwierigkeit lassen sich *Kolbe*'s Formeln in die jetzige atomistische Sprache übersetzen, und dabei zeigt sich, dass seine Auffassung sich in den wichtigsten Fällen mit der durch die Structurtheorie gegebenen deckt. Zur Erläuterung des Gesagten vergleiche man (S. 11 u. 12) die Formeln des Aldehyds und Acetons mit den jetzigen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}CO \quad \text{Aldehyd}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_3] \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO \quad \text{Aceton.}$$

Bei den Säuren, Alkoholen u. a. muss man nach *Kolbe*, gemäss seiner Unterscheidung von intra- und extraradicalem Sauerstoff, annehmen, dass jedes Aequivalent des letzteren 1 Aequ. Wasser, HO, mit sich führt; man versteht dann, dass durch Substitution solchen Sauerstoffs auch das zugehörige HO fortfällt; dieses O + HO entspricht dem Hydroxyl OH:

$[C_2O_2]^{O.HO}_{O.HO} = CO^{OH}_{OH}$ Kohlensäure

$(C_2H_3)[C_2O_2]O.HO = CH_3.CO.OH$ Essigsäure

$(C_2H_3)[S_2O_4]O.HO = CH_3.SO_2.OH$ Methylschwefelsäure.

---

4) *Zu S. 14.* Die Prognose der secundären und tertiären Alkohole ist mit Recht als ein schönes Ergebniss der klaren Auffassung *Kolbe*'s zu betrachten. Seine deductive Behandlung chemischer Fragen erscheint hier in glänzendem Lichte; denn bald darauf wurde der erste Vertreter der secundären Alkohole in dem Isopropylalkohol von *Friedel* (Compt. rend. **55**, 53) aufgefunden, 2 Jahre später der erste tertiäre Alkohol, das »Trimethylcarbinol« von *Butlerow* (Zeitschr. Chem. **1864**, 385 u. 702) entdeckt. Die klare Vorausbestimmung des chemischen Verhaltens bei der Oxydation wurde ebenfalls durch den Versuch bestätigt.

Kolbe hat mit dieser und späteren Prognosen den Beweis geliefert, dass mit seinen richtig gedeuteten Formeln mehr zu leisten sei, als mit den damals beliebten typischen.

---

5) *Zu S. 16.* Die von *Kolbe* den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zugeschriebene Constitution hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Zu jener Zeit (1859) war diese Auffassung wohl begreiflich, da es am nächsten lag, zweiwerthigen Kohlenstoff in solchen Verbindungen anzunehmen. Für die Hauptfrage, die im Folgenden (S. 19 f.) sich um die rationelle Zusammensetzung der ungesättigten, sowie der mehrbasischen Säuren und um deren Beziehungen zu der Kohlensäure und den Fettsäuren dreht, ist jene irrthümliche Ansicht *Kolbe*'s ohne Belang.

---

6) *Zu S. 21.* Bei der Deutung der Constitution zwei- und mehrbasischer Säuren zeigt sich wieder *Kolbe*'s Scharfblick: seine Auffassung der Bernsteinsäure und ihrer Homologen, der Citronen- und Akonitsäure, der Phtalsäure u. s. w. stimmt im Wesentlichen mit der heutigen überein. — Bedeutsam ist der Hinweis auf die Oxysäuren (S. 23), deren Constitution zuerst von ihm richtig erfasst wurde. Die von ihm erwartete Umwandlung der Wein- und Aepfelsäure in Bernsteinsäure gelang sehr bald (*Schmitt*, Ann. Chem. Pharm. **114**, 106. 1860).

---

7) *Zu S. 25.* Das Bestreben, die organischen Verbindungen mit ähnlichen unorganischen in Zusammenhang zu bringen, hat auch bei den schwefelhaltigen Körpern zu schönen Ergebnissen geführt; insbesondere kommen dabei neue Classen und Verbindungen in Sicht, deren Entdeckung in *Kolbe*'s Laboratorium nicht lange auf sich warten liess: die Sulfinsäuren, Sulfine, Sulfone der Fettreihe (vgl. *Kalle*, Ann. Chem. Pharm. **119**, 153 f., *v. Oefele*, das. **132**, 82).

---

8) *Zu S. 32.* Gleichwie *Kolbe* die Oxysäuren, so hat er auch die Amidosäuren zuerst richtig gedeutet, somit zwei wichtige Körperclassen dem Verständniss der Zeitgenossen erschlossen, die aus der typischen Betrachtungsweise die wahre Constitution jener Säuren nicht abzuleiten vermochten.

---

9) *Zu S. 33.* Die hier geäusserten Ansichten über die Harnstoffe und das Melamin sind durch spätere Untersuchungen nicht bestätigt worden. Die danach zu erwartenden Isomeren des Harnstoffs, Aethylharnstoffs etc. konnten trotz eifrigen Suchens nicht aufgefunden werden.

---

10) *Zu S. 36.* Diese Erwartung ist sehr bald durch Entdeckungen von *Frankland* (Ann. Chem. Pharm. **115**, 319; **124**, 129), sowie von *Friedel* und *Crafts* (Ann. **127**, 31) in Erfüllung gegangen.

Dresden, August 1897. **E. v. Meyer.**

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ɔdylreihe. (1837—
. Mit 3 Figuren im

vorkommenden or-
ausg. von M. u. A.

die Einwirkung der
Herausgegeben von

, vorgetr.
Arthur
M 1.—.
chungen.
stwald.

hen Ver-
unorgan.
ısgegeben

ıchungen
)stwald.

örm. Ver-
M —.60.
gelesen in
). Novem-
ı W. Ost-

der Luft
)stwald.

gen über
Elemente,
wickelur
geben

Mit 8 Tafeln. Herau

» 89. —— —— (1830.)
gegeben von E.

» 92. **H. Kolbe**, Übe
den unorgan
einer natu
(1859.)

it
e zu
Körper.
M —.70.